

(13)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **53016063 A**

(43) Date of publication of application: **14.02.78**

(51) Int. Cl.

C08L 23/12
C08K 3/00
C08K 5/03
/(C08L 23/12 , C08L 23/06)

(21) Application number: **51089682**

(22) Date of filing: **29.07.76**

(71) Applicant: **IDEMITSU KOSAN CO LTD**

(72) Inventor:
OOTA YUZO
SUGI NORIO
ISOGAI TSUKASA
HIRAI TAKAHIRO
KAJI HIDEHIKO

(54) **FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITIONS**

(57) Abstract:

PURPOSE: A flame-retardant resin composition having improved flame retardancy and retention of shape on

burning, comprising polypropylene, polyethylene, an inorganic filler and a flame retarder in a specific proportion.

COPYRIGHT: (C)1978,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

公開特許公報

昭53—16063

⑨Int. Cl. ²	識別記号	⑫日本分類	庁内整理番号	⑬公開	昭和53年(1978)2月14日
C 08 L 23/12		25(1) C 111.82	6358—48		
C 08 K 3/00	CAM	25(1) C 111.12	6358—48	発明の数	1
C 08 K 5/03 //	CAE	25(1) A 211	6358—48	審査請求	有
(C 08 L 23/12		25(1) A 261.1	7438—48		
C 08 L 23/06)					

(全 5 頁)

⑭難燃性樹脂組成物

⑮特 願 昭51—89682
 ⑯出 願 昭51(1976)7月29日
 ⑰発 明 者 太田勇三
 市原市青葉台2丁目6番1号
 同 杉紀男
 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660
 番地
 同 磯貝宰
 市原市五井6298番地

⑰発 明 者 平井隆宥
 千葉県君津郡袖ヶ浦町横田2055
 番地8号
 同 加治英彦
 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1727
 番地
 ⑱出 願 人 出光興産株式会社
 東京都千代田区丸の内3丁目1
 番1号
 ⑲代 理 人 弁理士 久保田藤郎

明 細 書

1 発明の名称

難燃性樹脂組成物

2 特許請求の範囲

1 ポリプロピレン、ポリエチレンおよび無機質充填剤の合計量に対してポリプロピレン30～80重量％、ポリエチレン5～25重量％および粉末状のタルク、カオリナイト、セリサイト、シリカ、ケイ酸土から選択された少なくとも1種の無機質充填剤10～50重量％の組成を有し、かつ難燃剤を含有してなる難燃性樹脂組成物。

2 難燃剤が有機ハロゲン化物である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3 有機ハロゲン化物がデカブロモジフエニルエーテルおよび/またはドデカクロロドデカヒドロジメタノジベンゾクロオクテンである特許請求の範囲第2項記載の組成物。

4 難燃剤の含有量がポリプロピレン、ポリエチレンおよび無機質充填剤の合計量100重量部

に対して5～35重量部である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

5 ポリエチレンのメルトインデックスが0.01～2.0g/10分(温度190℃、荷重2.16kg)である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は難燃性樹脂組成物に関し、詳しくは特定割合のポリプロピレン、ポリエチレン、無機質充填剤および有機ハロゲン化物などの難燃剤よりなる難燃性のすぐれた樹脂組成物に関する。

従来、熱可塑性樹脂の難燃化は、一般的には当該樹脂に有機ハロゲン化物や有機リン化合物、酸化アンチモン等の難燃剤、難燃助剤の添加によつてなされることが知られている。しかしながら、熱可塑性樹脂を個別的に検討すると、その樹脂の性質上達成される難燃度が異なり、また個々の樹脂の用途に適した状態で必ずしも難燃化が達成されるものではない。そのうち特にポリオレフィン樹脂はその良好な性質を維持しつつ難燃化するとは非常に困難である。

ポリオレフィンの難燃化に関しては、既に上記難燃剤、難燃助剤の添加によつてある程度難燃化しうることが知られており、また火災時において二次着火源ともなる燃焼時の熔融滴下を防止するためにタルクが有効であることも知られている（特公昭47-32288号公報，特公昭47-6105号公報，特開昭49-345号公報等）。一方、ポリオレフィンはその電気的特性が良好であるため、電気製品関連産業分野において薄物成型品を要求されることが多い。さらに、ポリオレフィンは成型厚みが薄くなるにつれて耐燃性が低下し、また燃焼時の熔融滴下が起り易くなる。しかしながら、上記技術ではポリオレフィンの薄物成型品についてまで熔融滴下のない高度の難燃性を付与せしめることは困難である。最近、ポリオレフィンを主とするプラスチックをより高度に難燃化する手段として難燃剤の分散状態に工夫を施した方法が報告されている（特開昭51-14946号公報，特開昭51-39739号公報）が、この方法では成型時に非常に高温（290℃以上）の

熱履歴を与えるため、プラスチックの特性を損い実施に際しても非現実的なものである。

本発明者らは上記技術の欠点を解消し、ポリオレフィン樹脂の薄物成型品においても、その樹脂の良好な性質を保持しつつ、熔融滴下がなく高度の難燃性を有する組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、ポリプロピレン樹脂に特定割合のポリエチレン樹脂を配合することにより、その物理的性質の維持のみならず難燃性が向上するという意外な事実を見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち本発明は、ポリプロピレン、ポリエチレンおよび無機質充填剤の合計量に対してポリプロピレン30～80重量％、ポリエチレン5～25重量％および粉末状のタルク、カオリナイト、セリサイト、シリカ、ケイ酸土から選択された少なくとも1種の無機質充填剤10～50重量％の組成を有し、かつ難燃剤を含有してなる難燃性樹脂組成物を提供するものである。

ポリプロピレン樹脂は本発明の組成物のベース

となる樹脂であり、この組成物の基本的な物理的性状を構成する。ここでポリプロピレン樹脂としては、プロピレンの単独重合体はもちろんのこと、これと若干量の他のオレフィンとの共重合体を使用することもできるが、特にメルトインデックス0.5～15.0 ϕ /10分（温度230℃，荷重216 ϕ ）のものが好ましい。また、本発明におけるポリプロピレン樹脂の配合量は、ポリプロピレン樹脂および後述するポリエチレン樹脂、無機質充填剤の合計量に対して30～80重量％とする。

次に、本発明において用いるポリエチレン樹脂は、組成物の衝撃強度を高めると共に耐燃性を向上せしめ燃焼時の型保持性を良好にし、特に熔融滴下の防止に有効に作用する。それ故、ポリエチレン樹脂を配合することにより、後述する難燃剤、難燃助剤の配合量を低減することができる。ここでポリエチレン樹脂としては、高圧法および/または中・低圧法ポリエチレンなどいずれのものを使用してもよいが、特にメルトインデックスが0.01～2.0 ϕ /10分（温度190℃，荷重216

ϕ ）のものが好適である。また、本発明におけるポリエチレン樹脂の配合量は、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂および無機質充填剤の合計量に対して5～25重量％とする。5重量％未満では得られる成型品の熔融滴下の防止効果はなく、また、25重量％を超えると得られる成型品の熔融滴下を十分に防止できなくなり、また成型性の低下、成型品外観荒れ、熱変形温度および剛性の低下が著しくなり好ましくない。

本発明において配合する無機質充填剤としては、粉末状のタルク、カオリナイト、セリサイト、シリカ、ケイ酸土のいずれかを単独あるいは混合して用いる。かかる充填剤は平均粒径が小さいもの程よく、3 μ 以下のものが好適である。なお、本発明において無機質充填剤は得られる成型品の耐燃性ならびに剛性を改善して、熱変形温度を高めると共に燃焼時の型保持性を増強し、熔融滴下を有効に防止するのに役立つ。従つて、無機質充填剤は難燃剤あるいは難燃助剤的にも作用する。そのため、かかる充填剤を配合することによつて難

燃剤、難燃助剤の配合量を低減せしめることができる。ここで無機質充填剤の配合量は、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂および無機質充填剤の合計量に対して10～50重量%とする。

10重量%未満では燃焼時の型保持性の改良効果が小さく、一方、50重量%を超えると、得られる成型品の密度の増加、衝撃強度の低下および成型加工性の低下などの好ましくない現象が起る。

さらに、本発明の組成物にはより高度の難燃性を付与せしめるために難燃剤を含有せしめることが必要である。難燃剤としては特に制限はないが、デカブロモジフエニルエーテル、ドデカクロロドデカヒドロジメタノベンゾシクロオクテン等耐熱性のすぐれた有機ハロゲン化合物が好ましい。塩素化パラフィンでは剛性、熱変形温度および衝撃強度の低下をきたし、燃焼時の溶融滴下を助長することとなり、また熱安定性が低下する等の不都合が生ずる。テトラブロモブタンやヘキサブロモベンゼンでは揮発性が大であるため、使用温度が制限され難燃性は付与しうるものの作業上あるいは

使用目的から好ましくない場合がある。ここで難燃剤の配合割合は、要求される難燃の度合いに応じて配合すればよく特に制限はないが、通常はポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂および無機質充填剤の合計量100重量部に対して5～35重量部の範囲が好適である。5重量部未満では十分な難燃性を付与しえず、一方、35重量部を超えると衝撃強度の低下が著しいと同時に高価な難燃剤を多量配合することになり経済的に好ましくない。

本発明においては、必要に応じてさらに難燃助剤として三酸化アンチモン、三塩化アンチモン、三硫化アンチモン等のアンチモン化合物あるいはホウ酸亜鉛、ホウ砂等のホウ素化合物等を配合することができる。ここで難燃助剤の配合割合は、要求される難燃性の程度に応じて適宜定めればよいが、通常は上記難燃剤の1/4～1/2の量とすることが好ましい。このような難燃助剤は、難燃剤と相乗的に作用するものであり、特に薄肉成型品として用いられる電気製品工業の分野では高度の

難燃性が要求とされ、かつ機械的強度の大きな材料が要求されるので、かかる難燃助剤の使用は有効である。また、難燃助剤を添加することにより難燃剤の添加量を減少せしめることができる。

本発明の組成物にはさらに染料、顔料などの着色剤、結晶化促進剤、滑剤、可塑剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、架橋剤、発泡剤などを用途に応じて適宜配合することが好ましい。

本発明の組成物の加工方法は特に制限はないが、通常は上記各成分を所定割合でパンバリーミキサー、インターミキサー等に投入して加熱下溶融混練し、次いでミキシングロールにてシート化し、さらに冷却固化後ベレタイザーにてペレット化するか、あるいはまず各成分を通常の押出機、二軸押出機により連続混練し、次いでストランド押出しを行ない、さらに冷却固化後ストランドカッターにてペレット化することによりペレットを得、しかる後に該ペレットを成型加工して成型品とすることが好ましい。

かくして得られた成型品は高度の難燃性を有し、

燃焼時の型保持性にすぐれているため溶融滴下がほとんどない。また、ポリエチレン樹脂並びに無機充填剤を配合するため難燃剤の配合量を少なくしても十分な難燃性を付与することができる。

かかる特性を有する本発明の組成物は電気絶縁材料、電気・電子製品外郭材料および自動車部品材料等に有効に利用できるものである。

次に、本発明の実施例および比較例を示す。

実施例および比較例

ケーシング温度150℃に加熱したパンバリーミキサーに所定量のポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、無機質充填剤、難燃剤および三酸化アンチモンを入れて混練した。次いで、この混練組成物をミキシングロールにてシート化し、冷却固化後、ベレタイザーにてペレット化した。

このペレットを用いてシリンダー最高温度210℃、金型温度50℃で射出成型し、5(インチ)×1/2(インチ)×1/16(インチ)の燃焼試験片Aおよび5(インチ)×1/2(インチ)×1/32(インチ)の燃焼試験片Bを得、それぞれについて難燃性の

試験を行なった。なお、難燃性試験はULサブジ
エクト94（アンダーライタース・ラボラトリー
・インコーポレーション）「機器の部品用プラス
チック材料の燃焼試験」に準拠し、燃焼性区分、
溶融滴下の有無および溶融滴下物による下敷綿の
着火の有無を調べた。結果を第1表および第2表
に示す。

第 1 表

No.	組成物の配合割合（重量部）					燃焼試験片 A		燃焼試験片 B		下敷綿着火
	ポリプロ ピレン	ポリエチレン	無機質 充填剤	難燃 剤	三 酸 化 アンチモン	燃焼区分	滴下の有無	燃焼区分	滴下の有無	
比較例 1	70	0	30	30	10	—	—	V0	有	無
実施例 1	60	10	—	—	—	—	—	—	無	—
2	50	20	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 2	40	30	—	—	—	—	—	V2	有	有
3	20	50	—	—	—	—	—	—	—	—
4	0	70	—	—	—	—	—	—	—	—
5	80	0	20	40	13	—	—	—	—	—
実施例 3	70	10	—	—	—	—	—	V0	無	無
4	60	20	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 6	40	40	—	—	—	—	—	V2	有	有
7	0	80	—	—	—	—	—	—	—	—
8	60	0	40	12	4	V0	有	—	—	無
実施例 5	50	10 ⁽¹⁾	—	—	—	—	無	—	—	—
6	40	20 ⁽²⁾	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 9	20	40 ⁽³⁾	—	—	—	V2	有	—	—	有
10	0	60 ⁽⁴⁾	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例 7	60	5/5 ⁽⁵⁾	30	27	9	—	—	V0	無	無
8	55	7.5/7.5 ⁽⁶⁾	—	—	—	—	—	—	—	—
9	60	10	—	20/10 ⁽⁷⁾	10	—	—	—	—	—
10	60	10	—	10/20 ⁽⁷⁾	—	—	—	V1	—	—

(1) 密度0.91 (g/cm³)、メルトインデックス9g/10分（温度230℃、荷重21.6kg）のポリプロピレン

(2) 密度0.955 (g/cm³)、メルトインデックス0.05g/10分（温度190℃、荷重21.6kg）のポリエチレン

(3) 平均粒径2.8μmのタルク

(4) 平均粒径2.8μm、臭素含有率83.48%のデカブROMジフェニルエーテル

(5) 密度0.964 (g/cm³)、メルトインデックス0.4g/10分（温度190℃、荷重21.6kg）のポリエチレン

(6) 密度0.919 (g/cm³)、メルトインデックス1.0g/10分（温度190℃、荷重21.6kg）のポリエチレン

(7) 平均粒径3.0μm、塩素含有率65%のドデカクロロドデカヒドロジメチルジベンゾシクロオクテン

第 2 表

凡	組 成 物 成 分					燃焼試験片 B		ト 綿 着 火	成 型 品 外 観		
	ポリプロピ レン配合量 (重量部)	ポリエチレ ン配合量 (重量部)	無 機 質 充 填 剤		難燃剤 配合量 (重量部)	三酸化アン チモン配合 量 (重量部)	燃焼区分			滴下の 有 無	
			種 類	平均粒径 (μ)							配合量 (重量部)
実施例 11	60	10	カオリナイト	3.0	3.0	3.0	10	VG	無	無	良 好
" 12	"	"	セリサイト	2.6	"	"	"	"	"	"	"
" 13	"	"	シリカ	1.8	"	"	"	"	"	"	"
" 14	"	"	ケイ 藻 土	4.1	"	"	"	"	"	"	"
比較例 11	"	"	重質炭酸 カルシウム	3.0	"	"	"	V2	有	有	"
" 12	"	"	亜硫酸 カルシウム	7.0	"	"	"	"	"	"	"
" 13	"	"	焼成アルミナ	5.5	"	"	"	"	"	"	"
" 14 ⁽¹⁾	"	"	水酸化 アルミニウム	5.0	"	"	"	V0	無	無	不 良 (発 泡)
" 15 ⁽²⁾	"	"	水酸化 マグネシウム	7.2	"	"	"	"	"	"	"
" 16	"	"	水酸化 カルシウム	6.3	"	"	"	"	有	"	不 良 (粗表面)
" 17	"	"	ケイ酸 カルシウム	7.9	"	"	"	V2	"	有	良 好
" 18 ⁽⁴⁾	"	"	塩基性炭酸 マグネシウム	0.5	"	"	"	V0	無	無	不 良 (発 泡)

※(1) 密度0.91 (g/cm³)、メルトインデックス9.9/10分(温度230℃、荷重2.16kg)のポリプロピレン

※(2) 密度0.955 (g/cm³)、メルトインデックス0.05/10分(温度190℃、荷重2.16kg)のポリエチレン

※(3) 平均粒径2.8 μ 、臭素含有率83.48%のデカブロモジフエニルエーテル

※(4) 熔融滴下なく難燃性も良好であるが成型加工時に発泡し、外観不良

※(5) ギブサイト結晶構造を有するアルミナ水和物

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.